

日本国特許庁

PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

REC'D 08 DEC 2000

WIPO

PCT

EKU

JP00/6664

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日

Date of Application:

2000年 9月18日

出願番号

Application Number:

特願2000-281421

出願人

Applicant(s):

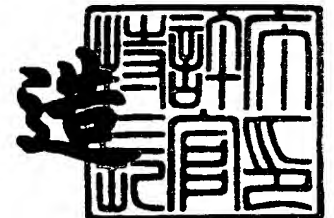
ダイセル化学工業株式会社

PRIORITY
DOCUMENTSUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2000年10月27日

特許庁長官
Commissioner,
Patent Office

及川耕造



出証番号 出証特2000-3088020

【書類名】 特許願

【整理番号】 100DK111

【提出日】 平成12年 9月18日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 C06B 5/00

【発明者】

【住所又は居所】 兵庫県姫路市網干区新在家 9 4 0

【氏名】 大和 洋

【発明者】

【住所又は居所】 兵庫県姫路市網干区余子浜 1 9 0 3 - 3 - 2 2 4

【氏名】 呉 建州

【発明者】

【住所又は居所】 兵庫県姫路市余部区上余部 6 1 0 - 1

【氏名】 高堀 健

【特許出願人】

【識別番号】 000002901

【氏名又は名称】 ダイセル化学工業株式会社

【代理人】

【識別番号】 100063897

【弁理士】

【氏名又は名称】 古谷 馨

【選任した代理人】

【識別番号】 100076680

【弁理士】

【氏名又は名称】 溝部 孝彦

【選任した代理人】

【識別番号】 100087642

【弁理士】

【氏名又は名称】 古谷 聡

【選任した代理人】

【識別番号】 100091845

【弁理士】

【氏名又は名称】 持田 信二

【選任した代理人】

【識別番号】 100098408

【弁理士】

【氏名又は名称】 義経 和昌

【先の出願に基づく優先権主張】

【出願番号】 平成11年特許願第287507号

【出願日】 平成11年10月 8日

【先の出願に基づく優先権主張】

【出願番号】 特願2000- 71753

【出願日】 平成12年 3月15日

【先の出願に基づく優先権主張】

【出願番号】 特願2000-128077

【出願日】 平成12年 4月27日

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 010685

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9813334

【包括委任状番号】 0007904

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 ガス発生剤組成物

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 (a) テトラゾール誘導体、グアニジン、炭酸グアニジン、ニトログアニジン、ジシアンジアミド、ニトロアミノグアニジン及びニトロアミノグアニジン硝酸塩から選ばれる 1 種以上のグアニジン誘導体並びに (b) 塩基性金属硝酸塩を含有するガス発生剤組成物。

【請求項 2】 (a) テトラゾール誘導体、グアニジン、炭酸グアニジン、ニトログアニジン、ジシアンジアミド、ニトロアミノグアニジン及びニトロアミノグアニジン硝酸塩から選ばれる 1 種以上のグアニジン誘導体、(b) 塩基性金属硝酸塩並びに (c) バインダ及び／又はスラグ形成剤を含有するガス発生剤組成物。

【請求項 3】 (a) テトラゾール誘導体、グアニジン誘導体又はそれらの混合物、(b) 塩基性金属硝酸塩及び (d) 燃焼改良剤を含有するガス発生剤組成物。

【請求項 4】 (a) テトラゾール誘導体、グアニジン誘導体又はそれらの混合物、(b) 塩基性金属硝酸塩、(c) バインダ及び／又はスラグ形成剤並びに (d) 燃焼改良剤を含有するガス発生剤組成物。

【請求項 5】 (d) 燃焼改良剤が、ガス発生剤組成物全体としての燃焼速度、燃焼の持続性及び着火性を含む燃焼性を向上させるように作用する成分である請求項 3 又は 4 記載のガス発生剤組成物。

【請求項 6】 (d) 燃焼改良剤が、窒化ケイ素、シリカ、アルカリ金属又はアルカリ土類金属の亜硝酸塩、硝酸塩、塩素酸塩又は過塩素酸塩 (KNO_3 、 NaNO_3 、 KClO_4)、酸化水酸化鉄(III) [$\text{FeO}(\text{OH})$]、酸化銅、酸化鉄、酸化亜鉛、酸化コバルト及び酸化マンガンから選ばれる 1 種以上である請求項 3、4 又は 5 記載のガス発生剤組成物。

【請求項 7】 (a) テトラゾール誘導体、グアニジン誘導体又はそれらの混合物及び (b) 塩基性金属硝酸塩を含有しており、下記要件①～③から選ばれる 1 以上の要件を有しているガス発生剤組成物。

①ガス発生剤組成物を密閉した状態で90℃で1000時間又は110℃で400時間保持した場合のガス発生剤の重量減少率が2.0%以下であること

②ガス発生剤の燃焼により発生するガスに含まれる微量ガスの濃度が、2800 Lタンクでの測定値としてで、COが400 ppm以下、NOが40 ppm以下、NO₂が8 ppm以下及びNH₃が100 ppm以下であること

③ガス発生剤燃焼時におけるガス発生器内の最大内圧が7840～22500 kPaであること

【請求項8】 (a) テトラゾール誘導体、グアニジン誘導体又はそれらの混合物、(b) 塩基性金属硝酸塩並びに(c) バインダ及び／又はスラグ形成剤を含有しており、下記要件①～③から選ばれる1以上の要件を有しているガス発生剤組成物。

①ガス発生剤組成物を密閉した状態で90℃で1000時間又は110℃で400時間保持した場合のガス発生剤の重量減少率が2.0%以下であること

②ガス発生剤の燃焼により発生するガスに含まれる微量ガスの濃度が、2800 Lタンクでの測定値としてで、COが400 ppm以下、NOが40 ppm以下、NO₂が8 ppm以下及びNH₃が100 ppm以下であること

③ガス発生剤燃焼時におけるガス発生器内の最大内圧が7840～22500 kPaであること

【請求項9】 更に、請求項5又は6記載の(d) 燃焼改良剤を含有する請求項7又は8記載のガス発生剤組成物。

【請求項10】 (a) 成分のテトラゾール誘導体が、テトラゾール、5-アミノテトラゾール、5, 5'-ビ-1H-テトラゾール、5-ニトロアミノテトラゾール、5-アミノテトラゾールの亜鉛塩、5-アミノテトラゾールの銅塩、ピテトラゾール、ピテトラゾールカリウム塩、ピテトラゾールナトリウム塩、ピテトラゾールマグネシウム塩、ピテトラゾールカルシウム塩、ピテトラゾールジアンモニウム塩、ピテトラゾール銅塩及びピテトラゾールメラミン塩から選ばれる1種以上である請求項1～9のいずれか1記載のガス発生剤組成物。

【請求項11】 (a) 成分のグアニジン誘導体が、グアニジン、モノ、ジ又はトリアミノグアニジン硝酸塩、硝酸グアニジン、炭酸グアニジン、ニトログ

アニジン、ジシアンジアミド及びニトロアミノグアニジン硝酸塩から選ばれる 1 種以上である請求項 3～9 のいずれか 1 記載のガス発生剤組成物。

【請求項 1 2】 (b) 成分の塩基性金属硝酸塩が、塩基性硝酸銅、塩基性硝酸コバルト、塩基性硝酸亜鉛、塩基性硝酸マンガン、塩基性硝酸鉄、塩基性硝酸モリブデン、塩基性硝酸ビスマス及び塩基性硝酸セリウムから選ばれる 1 種以上である請求項 1～1 1 のいずれか 1 記載のガス発生剤組成物。

【請求項 1 3】 (b) 成分が塩基性金属硝酸塩とその他の 1 種以上の酸化剤との混合物である請求項 1～1 2 のいずれか 1 記載のガス発生剤組成物。

【請求項 1 4】 (b) 成分が塩基性金属硝酸塩とその他の 1 種以上の酸化剤との混合物であり、その他の 1 種以上の酸化剤がアルカリ金属硝酸塩を含んでいる請求項 1～1 3 のいずれか 1 記載のガス発生剤組成物。

【請求項 1 5】 (b) 成分が混合物であるとき、その他の 1 種以上の酸化剤として含まれるアルカリ金属硝酸塩が硝酸カリウムである請求項 1～1 4 のいずれか 1 記載のガス発生剤組成物。

【請求項 1 6】 (b) 成分が混合物であるとき、混合物中の塩基性金属硝酸塩の含有量が 5 5～9 9. 9 重量%である請求項 1～1 5 のいずれか 1 記載のガス発生剤組成物。

【請求項 1 7】 (c) 成分のバインダが非架橋性のものである請求項 2、4、5、6、8～1 6 のいずれか 1 記載のガス発生剤組成物。

【請求項 1 8】 (c) 成分のバインダ及び／又はスラグ形成剤が、非架橋性のものであり、カルボキシメチルセルロース、カルボキシメチルセルロースナトリウム塩、カルボキシメチルセルロースカリウム塩、カルボキシメチルセルロースアンモニウム塩、酢酸セルロース、セルロースアセテートブチレート、メチルセルロース、エチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、エチルヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、カルボキシメチルエチルセルロース、微結晶性セルロース、ポリアクリルアミド、ポリアクリルアミドのアミノ化物、ポリアクリルヒドラジド、アクリルアミド・アクリル酸金属塩共重合体、ポリアクリルアミド・ポリアクリル酸エステル化合物の共重合体、ポリビニルアルコール、アクリルゴム、グアガム、デンプンを含む多糖類、シリコー

ン、二硫化モリブデン、酸性白土、タルク、ベントナイト、ケイソウ土、カオリン、ステアリン酸カルシウム、シリカ、アルミナ、ケイ酸ナトリウム、窒化ケイ素、炭化ケイ素、ヒドロタルサイト、マイカ、金属酸化物、金属水酸化物、金属炭酸塩、塩基性金属炭酸塩及びモリブデン酸塩から選ばれる１種以上である請求項 2、4、5、6、8～16 のいずれか 1 記載のガス発生剤組成物。

【請求項 19】 (c) 成分の金属酸化物が、酸化銅、酸化鉄、酸化亜鉛、酸化コバルト、酸化マンガン、酸化モリブデン、酸化ニッケル及び酸化ビスマスから選ばれる１種以上であり、金属水酸化物が、水酸化コバルト、水酸化アルミニウムから選ばれる１種以上であり、金属炭酸塩及び塩基性金属炭酸塩が、炭酸カルシウム、炭酸コバルト、塩基性炭酸亜鉛及び塩基性炭酸銅から選ばれる１種以上であり、モリブデン酸塩が、モリブデン酸コバルト及びモリブデン酸アンモニウムから選ばれる１種以上である請求項 18 記載のガス発生剤組成物。

【請求項 20】 (a) ビテトラゾールジアンモニウム塩及び (b) 塩基性硝酸銅を含有する請求項 1 記載のガス発生剤組成物。

【請求項 21】 (a) ビテトラゾールジアンモニウム塩 15～45 重量% 及び (b) 塩基性硝酸銅 55～85 重量% を含有する請求項 20 記載のガス発生剤組成物。

【請求項 22】 (a) ビテトラゾールジアンモニウム塩、(b) 塩基性硝酸銅及び (c) カルボキシメチルセルロースナトリウム塩を含有する請求項 2 記載のガス発生剤組成物。

【請求項 23】 (a) ビテトラゾールジアンモニウム塩 15～40 重量%、(b) 塩基性硝酸銅 45～80 重量% 及び (c) カルボキシメチルセルロースナトリウム塩 0.1～15 重量% を含有する請求項 22 記載のガス発生剤組成物。

【請求項 24】 (a) ビテトラゾールジアンモニウム塩、(b) 塩基性硝酸銅及び (c-1) カルボキシメチルセルロースナトリウム塩と (c-2) 前記 (c-1) 以外の請求項 17、18 又は 19 記載の (c) 成分を含有する請求項 2 記載のガス発生剤組成物。

【請求項 25】 (a) ビテトラゾールジアンモニウム塩 15～35 重量%

、(b) 塩基性硝酸銅 3 0 ~ 7 0 重量%、(c-1) カルボキシメチルセルロースナトリウム塩 0. 1 ~ 1 5 重量%及び(c-2) 1 ~ 4 5 重量%を含有する請求項 2 4 記載のガス発生剤組成物。

【請求項 2 6】 (a) ニトログアニジン及び(b) 塩基性硝酸銅を含有する請求項 1 記載のガス発生剤組成物。

【請求項 2 7】 (a) ニトログアニジン 3 0 ~ 7 0 重量%及び(b) 塩基性硝酸銅 3 0 ~ 7 0 重量%を含有する請求項 2 6 記載のガス発生剤組成物。

【請求項 2 8】 (a) ニトログアニジン、(b) 塩基性硝酸銅及び(c) カルボキシメチルセルロースナトリウム塩を含有する請求項 2 記載のガス発生剤組成物。

【請求項 2 9】 (a) ニトログアニジン 1 5 ~ 5 5 重量%、(b) 塩基性硝酸銅 4 5 ~ 7 0 重量%及び(c) カルボキシメチルセルロースナトリウム塩 0. 1 ~ 1 5 重量%を含有する請求項 2 8 記載のガス発生剤組成物。

【請求項 3 0】 (a) ニトログアニジン、(b) 塩基性硝酸銅及び(c-1) カルボキシメチルセルロースナトリウム塩と(c-2) 前記(c-1) 以外の請求項 1 7、1 8 又は 1 9 記載の(c) 成分を含有する請求項 2 記載のガス発生剤組成物。

【請求項 3 1】 (a) ニトログアニジン 1 5 ~ 5 0 重量%、(b) 塩基性硝酸銅 3 0 ~ 6 5 重量%及び(c-1) カルボキシメチルセルロースナトリウム塩 0. 1 ~ 1 5 重量%と(c-2) 1 ~ 4 0 重量%を含有する請求項 3 0 記載のガス発生剤組成物。

【請求項 3 2】 (a) ニトログアニジン、(b) 塩基性硝酸銅及び(c) グアガムを含有する請求項 2 記載のガス発生剤組成物。

【請求項 3 3】 (a) ニトログアニジン 2 0 ~ 6 0 重量%、(b) 塩基性硝酸銅 3 5 ~ 7 5 重量%及び(c) グアガム 0. 1 ~ 1 0 重量%を含有する請求項 3 2 記載のガス発生剤組成物。

【請求項 3 4】 (a) ニトログアニジン、(b) 塩基性硝酸銅及び(c-1) グアガムと(c-2) 前記(c-1) 以外の請求項 1 7、1 8 又は 1 9 記載の(c) 成分を含有する請求項 2 記載のガス発生剤組成物。

【請求項 3 5】 (a) ニトログアニジン 2 0 ～ 6 0 重量%、(b) 塩基性硝酸銅 3 0 ～ 7 0 重量%及び (c - 1) グアガム 0. 1 ～ 1 0 重量%と (c - 2) 0. 1 ～ 1 0 重量%を含有する請求項 3 4 記載のガス発生剤組成物。

【請求項 3 6】 (a) ニトログアニジン、(b) 塩基性硝酸銅、(c) グアガムと (d) 燃焼改良剤を含有する請求項 5 記載のガス発生剤組成物。

【請求項 3 7】 (a) ニトログアニジン 2 0 ～ 6 0 重量%、(b) 塩基性硝酸銅 3 5 ～ 7 5 重量%、(c) グアガム 0. 1 ～ 1 0 重量%、(d) 燃焼改良剤 0. 1 ～ 1 5 重量%を含有する請求項 3 6 記載のガス発生剤組成物。

【請求項 3 8】 (d) 燃焼改良剤がシリカである請求項 3 6 又は 3 7 記載のガス発生剤組成物。

【請求項 3 9】 (a) ジシアンジアミド及び (b) 塩基性硝酸銅を含有する請求項 1 記載のガス発生剤組成物。

【請求項 4 0】 (a) ジシアンジアミド 1 5 ～ 3 0 重量%及び (b) 塩基性硝酸銅 7 0 ～ 8 5 重量%を含有する請求項 3 9 記載のガス発生剤組成物。

【請求項 4 1】 (a) ジシアンジアミド、(b) 塩基性硝酸銅及び (c) カルボキシメチルセルロースナトリウム塩を含有する請求項 2 記載のガス発生剤組成物。

【請求項 4 2】 (a) ジシアンジアミド 1 5 ～ 2 5 重量%、(b) 塩基性硝酸銅 6 0 ～ 8 0 重量%及び (c) カルボキシメチルセルロースナトリウム塩 0. 1 ～ 2 0 重量%を含有する請求項 4 1 記載のガス発生剤組成物。

【請求項 4 3】 (a) ジシアンジアミド、(b) 塩基性硝酸銅及び (c - 1) カルボキシメチルセルロースナトリウム塩と (c - 2) 前記 (c - 1) 以外の請求項 1 7、1 8 又は 1 9 記載の (c) 成分を含有する請求項 2 記載のガス発生剤組成物。

【請求項 4 4】 (a) ジシアンジアミド 1 5 ～ 2 5 重量%、(b) 塩基性硝酸銅 5 5 ～ 7 5 重量%及び (c - 1) カルボキシメチルセルロースナトリウム塩 0 ～ 1 0 重量%と (c - 2) 1 ～ 2 0 重量%を含有する請求項 4 3 記載のガス発生剤組成物。

【請求項 4 5】 (a) 硝酸グアニジン、(b) 塩基性硝酸銅及び (c) カ

ルボキシメチルセルロースナトリウム塩を含有するガス発生剤組成物。

【請求項 4 6】 (a) 硝酸グアニジン 1 5 ～ 6 0 重量%、(b) 塩基性硝酸銅 4 0 ～ 7 0 重量%及び(c) カルボキシメチルセルロースナトリウム塩 0 . 1 ～ 1 5 重量%を含有する請求項 4 5 記載のガス発生剤組成物。

【請求項 4 7】 (a) 硝酸グアニジン、(b) 塩基性硝酸銅及び(c-1) カルボキシメチルセルロースナトリウム塩と(c-2) 前記(c-1) 以外の請求項 1 7、1 8 又は 1 9 記載の(c) 成分を含有するガス発生剤組成物。

【請求項 4 8】 (a) 硝酸グアニジン 1 5 ～ 5 5 重量%、(b) 塩基性硝酸銅 2 5 ～ 6 0 重量%及び(c-1) カルボキシメチルセルロースナトリウム塩 0 . 1 ～ 1 5 重量%と(c-2) 1 ～ 4 0 重量%を含有する請求項 4 7 記載のガス発生剤組成物。

【請求項 4 9】 (b) 成分として塩基性硝酸銅及び硝酸カリウムの混合物を含有する請求項 1 3 ～ 4 8 のいずれか 1 記載のガス発生剤組成物。

【請求項 5 0】 請求項 1 ～ 4 9 のいずれか 1 記載のガス発生剤組成物から得られる単孔円柱状、多孔円柱状又はペレット状の成型体。

【請求項 5 1】 請求項 1 ～ 4 9 のいずれか 1 記載のガス発生剤組成物を用いるエアバック用インフレーター。

【請求項 5 2】 請求項 5 0 記載の成型体を用いるエアバック用インフレーター。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】

本発明は、自動車等のエアバック拘束システムに適したガス発生剤組成物、その成型体及びそれらを用いたエアバック用インフレーターに関する。

【0 0 0 2】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】

自動車における乗員保護装置としてのエアバッグ用ガス発生剤としては、従来からアジ化ナトリウムを用いた組成物が多用されてきた。しかし、アジ化ナトリウムの人体に対する毒性[L D 5 0 (oral-rat) = 2 7 m g / k g]や取扱い時

の危険性が問題視され、それに替わるより安全ないわゆる非アジド系ガス発生剤組成物として、各種の含窒素有機化合物を含むガス発生剤組成物が開発されている。

【0003】

例えば、米国特許4, 909, 549号には、水素を含むテトラゾール、トリアゾール化合物と酸素含有酸化剤との組成物が開示されている。米国特許4, 370, 181号には、水素を含まないピテトラゾールの金属塩と酸素を含まない酸化剤とからなるガス発生剤組成物が開示されている。米国特許4, 369, 079号には、水素を含まないピテトラゾールの金属塩とアルカリ金属硝酸塩、アルカリ金属亜硝酸塩、アルカリ土類金属硝酸塩、アルカリ土類金属亜硝酸塩及びこれらの混合物からなるガス発生剤組成物が開示されている。特開平10-72273号には、ピテトラゾール金属塩、ピテトラゾールアンモニウム塩、アミノテトラゾールと硝酸アンモニウムからなるガス発生剤が開示されている。

【0004】

しかしながら、上記の非アジド系ガス発生剤組成物は、燃焼温度、燃焼速度、相移転、一酸化炭素及び窒素酸化物の生成量、ガス発生効率などに問題がある。例えば、前記の米国特許4, 369, 079号のガス発生剤組成物は、燃焼温度が高く、実際に使われると、大量のクーラントが必要となる。米国特許5, 542, 999号の組成物は、燃焼速度が小さく、短時間で完全燃焼できない恐れがある。特開平10-72273号のガス発生剤は、使用温度範囲において硝酸アンモニウムの相転移による形状変化によって、ガス発生剤成型体が破損し、安定的に燃焼できなくなる。

【0005】

また特開平9-328389号公報には、燃料及び酸化剤からなり、燃料が60～100重量%が一般式(I)～(III)で示されるポリアミンの硝酸塩とバランス量の炭素数2～3のアルキルジアミンであり、酸化剤が銅化合物であるガス発生性組成物が開示されている。この従来技術は、燃料としてポリアミンの硝酸塩を必須とすることによってのみ、ガス収率が高い等の効果が得られるものである。

【0006】

更に特開平 1 1 - 3 4 3 1 9 2 号公報には、2 種以上の成分からなる燃料混合物と 3 種以上の成分からなる酸化剤混合物からなり、燃料混合物としてグアニジン化合物と複素環式有機酸を必須成分として含み、酸化剤混合物として遷移金属酸化物、塩基性硝酸銅及び塩素酸金属、過塩素酸金属、過塩素酸アンモニウム、硝酸アルカリ金属、硝酸アルカリ土類金属又はそれらの混合物を必須成分として含むガス生成用組成物が開示されている。この従来技術は、2 種以上の燃料と 3 種以上の酸化剤の組合せによってのみ、引火能と燃焼速度が良いという効果が得られるものである。

【 0 0 0 7 】

また米国特許 5, 5 4 2, 9 9 8 号には、燃料、酸化剤及び触媒からなり、酸化剤が塩基性硝酸銅で、触媒が金属酸化物であるガス発生混合物が開示されており、任意成分として冷却剤が使用できることが記載され、スラグ形成剤は不要であると記載されている。更に米国特許 5, 5 4 2, 9 9 9 号には、燃料、酸化剤及び触媒からなり、酸化剤が塩基性硝酸銅で、触媒が担体状の金属又は金属合金であるガス発生混合物が開示されており、任意成分として冷却剤が使用できることが記載され、スラグ形成剤は不要であると記載されている。

【 0 0 0 8 】

これら 2 件の従来技術はいずれも金属触媒を必須とするものであるため、製造コストも高くなり、触媒を含まないガス発生剤と比べると、同じガス発生効率を確保しようとすれば重量が増加し、重量を低減しようとすればガス発生効率が低下するため、特にガス発生器に対する軽量化の要請が非常に大きな現状では、実用的なものではない。

【 0 0 0 9 】

またフランス特許 2, 7 7 2, 3 7 0 号には、シリコーン樹脂、エポキシ樹脂、ポリアクリルゴムから選ばれる架橋された還元結合剤、銅化合物と有機窒素化合物の組合せからなる添加剤、過塩素酸アンモニウムと塩素捕獲剤との混合物を含む主酸化剤を必須成分とするガス発生火工組成物が開示されている。この従来技術は、かかる組成にすることによってのみ、着火性等が改良できるものである。

【 0 0 1 0 】

従って、本発明の課題は、上記従来技術とは異なる組成からなり、燃焼温度が低く、燃焼速度が大きく、一酸化炭素及び窒素酸化物の生成量が少なく、燃焼安定性の優れたガス発生剤組成物、その成型体及びそれらを用いたエアバック用ガス発生器を提供することにある。

【 0 0 1 1 】

【課題を解決するための手段】

本発明は、1つの解決手段として、(a) テトラゾール誘導体、グアニジン、炭酸グアニジン、ニトログアニジン、ジシアンジアミド、ニトロアミノグアニジン及びニトロアミノグアニジン硝酸塩から選ばれる1種以上のグアニジン誘導体並びに(b) 塩基性金属硝酸塩を含有するガス発生剤組成物を提供する。

【 0 0 1 2 】

更に本発明は、他の解決手段として、(a) テトラゾール誘導体、グアニジン、炭酸グアニジン、ニトログアニジン、ジシアンジアミド、ニトロアミノグアニジン及びニトロアミノグアニジン硝酸塩から選ばれる1種以上のグアニジン誘導体、(b) 塩基性金属硝酸塩並びに(c) バインダ及び／又はスラグ形成剤を含有するガス発生剤組成物を提供する。

【 0 0 1 3 】

また本発明は、他の解決手段として、(a) テトラゾール誘導体、グアニジン誘導体又はそれらの混合物、(b) 塩基性金属硝酸塩及び(d) 燃焼改良剤を含有するガス発生剤組成物を提供する。

【 0 0 1 4 】

更に本発明は、他の解決手段として、(a) テトラゾール誘導体、グアニジン誘導体又はそれらの混合物、(b) 塩基性金属硝酸塩、(c) バインダ及び／又はスラグ形成剤並びに(d) 燃焼改良剤を含有するガス発生剤組成物を提供する。

【 0 0 1 5 】

また本発明は、他の解決手段として、(a) テトラゾール誘導体、グアニジン誘導体又はそれらの混合物及び(b) 塩基性金属硝酸塩を含有しており、下記要件①～③から選ばれる1以上の要件を有しているガス発生剤組成物を提供する。

【 0 0 1 6 】

①ガス発生剤組成物を密閉した状態で90℃で1000時間又は110℃で400時間保持した場合のガス発生剤の重量減少率が2.0%以下であること

②ガス発生剤の燃焼により発生するガスに含まれる微量ガスの濃度が、2800 Lタンクでの測定値としてで、COが400 ppm以下、NOが40 ppm以下、NO₂が8 ppm以下及びNH₃が100 ppm以下であること

③ガス発生剤燃焼時におけるガス発生器内の最大内圧が7840～22500 kPaであること

更に本発明は、(a)テトラゾール誘導体、グアニジン誘導体又はそれらの混合物、(b)塩基性金属硝酸塩並びに(c)バインダ及び/又はスラグ形成剤を含有しており、下記要件①～③から選ばれる1以上の要件を有しているガス発生剤組成物を提供する。

【 0 0 1 7 】

①ガス発生剤組成物を密閉した状態で90℃で1000時間又は110℃で400時間保持した場合のガス発生剤の重量減少率が2.0%以下であること

②ガス発生剤の燃焼により発生するガスに含まれる微量ガスの濃度が、2800 Lタンクでの測定値としてで、COが400 ppm以下、NOが40 ppm以下、NO₂が8 ppm以下及びNH₃が100 ppm以下であること

③ガス発生剤燃焼時におけるガス発生器内の最大内圧が7840～22500 kPaであること

また本発明は、上記のガス発生剤組成物から得られる単孔円柱状、多孔円柱状又はペレット状の成型体を提供する。

【 0 0 1 8 】

更に本発明は、上記のガス発生剤組成物及び成型体を用いたエアバック用インフレーターを提供する。なお、本発明における「インフレーター」とは、ガスの供給がガス発生剤からだけのパイロタイプのインフレーターと、ガスの供給がアルゴン等の圧縮ガスとガス発生剤の両方であるハイブリッドタイプのインフレーター（但し、ガス発生剤を燃焼させてガスを発生する機能を有する部分が「ガス発生器」となる）を意味する。

【 0 0 1 9 】

【発明の実施の形態】

本発明のガス発生剤組成物は、(a) 及び (b) 成分を必須成分とする組成物又は (a)、(b) 及び (c) 成分を必須成分とする組成物にすることができる。

【 0 0 2 0 】

本発明で用いる (a) 成分のテトラゾール誘導体は、一分子中の窒素原子の含有量が高く、毒性も低く、更に (b) 成分と組み合わせた場合には燃焼速度が大きくなるので好ましい。

【 0 0 2 1 】

テトラゾール誘導体としては、テトラゾール化合物（但し、ビテトラゾール化合物を除く）やビテトラゾール化合物が挙げられる。テトラゾール化合物（但し、ビテトラゾール化合物を除く）としては、テトラゾール、5-アミノテトラゾール、5, 5'-ビ-1H-テトラゾール、5-ニトロアミノテトラゾール、5-アミノテトラゾールの亜鉛塩、5-アミノテトラゾールの銅塩が挙げられ、ビテトラゾール化合物としては、ビテトラゾール、ビテトラゾールカリウム塩（BHTK）、ビテトラゾールナトリウム塩、ビテトラゾールマグネシウム塩、ビテトラゾールカルシウム塩、ビテトラゾールジアンモニウム塩（BHTNH₃）、ビテトラゾール銅塩及びビテトラゾールメラミン塩から選ばれる1種以上が挙げられる。

【 0 0 2 2 】

これらの中でも、窒素原子含有量が81.4重量%、LD50（oral-rat）が2000mg/kgであり、燃焼効率が良いため、ビテトラゾールジアンモニウム塩が好ましい。ここでいうビテトラゾール化合物には、2つのテトラゾール環の5-5'結合体と1-5'結合体が含まれ、価格と入手の容易さから5-5'体が好ましい。

【 0 0 2 3 】

本発明で用いる (a) 成分の内、グアニジン誘導体は、他の成分との組合せ及び所定の要件①～③を満たす上で、2つの群に分けることができる。

【0024】

第1の群は、グアニジン、炭酸グアニジン、ニトログアニジン、ジシアンジアミド、ニトロアミノグアニジン及びニトロアミノグアニジン硝酸塩から選ばれる1種以上のグアニジン誘導体である。

【0025】

第2の群は、グアニジン、モノ、ジ又はトリアミノグアニジン硝酸塩、硝酸グアニジン、炭酸グアニジン、ニトログアニジン（NQ）、ジシアンジアミド（DCDA）、ニトロアミノグアニジン及びニトロアミノグアニジン硝酸塩から選ばれる1種以上のグアニジン誘導体である。

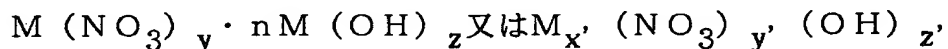
【0026】

本発明のガス発生剤組成物が、（a）及び（b）成分を必須成分として含む組成物又は（a）、（b）及び（c）成分を必須成分として含む組成物における（a）成分のグアニジン誘導体は、上記した第1の群のグアニジン誘導体である。

【0027】

本発明で用いる（b）成分の塩基性金属硝酸塩は、一般に次のような式で示される一連の化合物である。また、更に水和水を含む化合物も存在する場合がある。式中、Mは金属を、 x' は金属数を、 y 、 y' は NO_3 イオン数を、 z' は OH イオン数を、 n は $\text{M}(\text{NO}_3)_y$ 部分に対する $\text{M}(\text{OH})_{z'}$ 部分の比を示すものである。

【0028】



前記式に相当するものの例としては、金属Mとして銅、コバルト、亜鉛、マンガ、鉄、モリブデン、ビスマス、セリウムを含む、 $\text{Cu}_2(\text{NO}_3)(\text{OH})_3$ 、 $\text{Cu}_3(\text{NO}_3)(\text{OH})_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Co}_2(\text{NO}_3)(\text{OH})_3$ 、 $\text{Zn}_2(\text{NO}_3)(\text{OH})_3$ 、 $\text{Mn}(\text{NO}_3)(\text{OH})_2$ 、 $\text{Fe}_4(\text{NO}_3)(\text{OH})_{11} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Bi}(\text{NO}_3)(\text{OH})_2$ 、 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3(\text{OH}) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ が挙げられる。

【0029】

（b）成分の塩基性金属硝酸塩としては、塩基性硝酸銅（BCN）、塩基性硝

酸コバルト、塩基性硝酸亜鉛、塩基性硝酸マンガ、塩基性硝酸鉄、塩基性硝酸モリブデン、塩基性硝酸ビスマス及び塩基性硝酸セリウムから選ばれる 1 種以上が挙げられ、これらの中でも塩基性硝酸銅が好ましい。

【0030】

塩基性硝酸銅は、酸化剤としての硝酸アンモニウムに比べると、使用温度範囲において相転移がなく、融点が高いので、熱安定性が優れている。更に、塩基性硝酸銅は、ガス発生剤の燃焼温度を低くするように作用するので、窒素酸化物の生成量も少なくできる。

【0031】

(b) 成分は、上記した塩基性金属硝酸塩とその他の 1 種以上の酸化剤との混合物にすることができ、混合物にした場合にはその他の酸化剤としてアルカリ金属硝酸塩を含有させることができる。

【0032】

アルカリ金属硝酸塩はガス発生剤組成物の燃焼速度を高める成分であり、硝酸カリウム、硝酸ナトリウム、過塩素酸カリウム、硝酸リチウム等が挙げられるが、これらの中でも硝酸カリウムが好ましい。

【0033】

(b) 成分が混合物であるとき、混合物中の塩基性金属硝酸塩の含有量は、好ましくは 55～99.9 重量%、より好ましくは 75～99.5 重量%、更に好ましくは 90～99.2 重量%である。

【0034】

本発明のガス発生剤組成物が (a) 及び (b) 成分を含有するものである場合、(a) 成分の含有量は 5～60 重量%が好ましく、15～55 重量%がより好ましい。(b) 成分の含有量は 40～95 重量%が好ましく、45～85 重量%がより好ましい。

【0035】

組成物が (a)、(b) 成分を含有するものである場合の好ましい一実施形態としては、(a) ビテトラゾールジアンモニウム塩及び (b) 塩基性硝酸銅を含有するものが挙げられる。この場合の含有量は (a) ビテトラゾールジアンモニ

ウム塩 5～60 重量%、好ましくは 15～55 重量%、より好ましくは 15～45 重量%又は 15～35 重量%及び (b) 塩基性硝酸銅 40～95 重量%、好ましくは 45～85 重量%、より好ましくは 55～85 重量%又は 65～85 重量%である。

【 0 0 3 6 】

組成物が (a)、(b) 成分を含有するものである場合の好ましい他の実施形態としては、(a) ニトログアニジン及び (b) 塩基性硝酸銅を含有するものが挙げられる。この場合の含有量は (a) ニトログアニジン 30～70 重量%、好ましくは 40～60 重量%及び (b) 塩基性硝酸銅 30～70 重量%、好ましくは 40～60 重量%である。

【 0 0 3 7 】

組成物が (a)、(b) 成分を含有するものである場合の好ましい他の実施形態としては、(a) ジシアンジアミド及び (b) 塩基性硝酸銅を含有するものが挙げられる。この場合の含有量は、(a) ジシアンジアミド 15～30 重量%及び (b) 塩基性硝酸銅 70～85 重量%が好ましい。

【 0 0 3 8 】

本発明で用いる (c) 成分のバインダ及び/又はスラグ形成剤は非架橋性のものであり、カルボキシメチルセルロース (CMC)、カルボキシメチルセルロースナトリウム塩 (CMCNa)、カルボキシメチルセルロースカリウム塩、カルボキシメチルセルロースアンモニウム塩、酢酸セルロース、セルロースアセテートブチレート (CAB)、メチルセルロース (MC)、エチルセルロース (EC)、ヒドロキシエチルセルロース (HEC)、エチルヒドロキシエチルセルロース (EHEC)、ヒドロキシプロピルセルロース (HPC)、カルボキシメチルエチルセルロース (CMEC)、微結晶性セルロース、ポリアクリルアミド、ポリアクリルアミドのアミノ化物、ポリアクリルヒドラジド、アクリルアミド・アクリル酸金属塩共重合体、ポリアクリルアミド・ポリアクリル酸エステル化合物の共重合体、ポリビニルアルコール、アクリルゴム、グアガムやデンプンを含む多糖類、シリコーン (シリコーン樹脂は除く)、二硫化モリブデン、酸性白土、タルク、ベントナイト、ケイソウ土、カオリン、ステアリン酸カルシウム、シリ

カ、アルミナ、ケイ酸ナトリウム、窒化ケイ素、炭化ケイ素、ヒドロタルサイト、マイカ、金属酸化物、金属水酸化物、金属炭酸塩、塩基性金属炭酸塩及びモリブデン酸塩から選ばれる１種以上が挙げられる。

【 0 0 3 9 】

(c) 成分のグアガムやデンプンを含む多糖類は、粘着性があり、湿式成型法及び乾式成型法に適用できるものであれば特に限定されるものではなく、グアガム以外のアラビヤガム、トラガントガム等の各種ガム類、キチン、キトサン、ヒアルロン酸等が挙げられる。

【 0 0 4 0 】

(c) 成分の金属酸化物としては、酸化銅、酸化鉄、酸化亜鉛、酸化コバルト、酸化マンガン、酸化モリブデン、酸化ニッケル及び酸化ビスマスから選ばれる１種以上が挙げられ、金属水酸化物としては、水酸化コバルト、水酸化アルミニウムから選ばれる１種以上が挙げられ、金属炭酸塩及び塩基性金属炭酸塩としては、炭酸カルシウム、炭酸コバルト、塩基性炭酸亜鉛、塩基性炭酸銅、塩基性炭酸コバルト、塩基性炭酸鉄、塩基性炭酸ビスマス、塩基性炭酸マグネシウムから選ばれる１種以上が挙げられ、モリブデン酸塩としては、モリブデン酸コバルト及びモリブデン酸アンモニウムから選ばれる１種以上が挙げられる。これらの(c) 成分の化合物は、スラグ形成剤及び／又はバインダーとしての働きをすることができる。

【 0 0 4 1 】

ガス発生剤組成物の着火性を高める場合には、カルボキシメチルセルロースナトリウム塩及びカリウム塩が好ましく、これらの中でもナトリウム塩がより好ましい。

【 0 0 4 2 】

本発明のガス発生剤組成物が(a)、(b)、(c)成分を含有するものである場合、(a)成分の含有量は５～６０重量％が好ましく、１５～５５重量％がより好ましい。(b)成分の含有量は４０～９５重量％が好ましく、４５～８５重量％がより好ましい。(c)成分の含有量は０．１～２５重量％が好ましく、０．１～１５重量％がより好ましく、０．１～１０重量％が更に好ましい。

【0043】

(a)、(b)、(c)成分を含有するものである場合の好ましい一実施形態としては、(a)ピテトラゾールジアンモニウム塩、(b)塩基性硝酸銅及び(c)カルボキシメチルセルロースナトリウム塩を含有するものが挙げられる。この場合の含有量は、(a)ピテトラゾールジアンモニウム塩15～40重量%、(b)塩基性硝酸銅45～80重量%及び(c)カルボキシメチルセルロースナトリウム塩0.1～15重量%が好ましい。

【0044】

(a)、(b)、(c)成分を含有するものである場合の好ましい他の実施形態としては、(a)ピテトラゾールジアンモニウム塩、(b)塩基性硝酸銅及び(c-1)カルボキシメチルセルロースナトリウム塩と(c-2)前記(c-1)以外の上記の(c)成分を含有するものが挙げられる。この場合の含有量は、(a)ピテトラゾールジアンモニウム塩15～35重量%、(b)塩基性硝酸銅30～70重量%、(c-1)カルボキシメチルセルロースナトリウム塩0.1～15重量%及び(c-2)1～45重量%が好ましい。

【0045】

(a)、(b)、(c)成分を含有するものである場合の好ましい他の実施形態としては、(a)ニトログアニジン、(b)塩基性硝酸銅及び(c)カルボキシメチルセルロースナトリウム塩を含有するものが挙げられる。この場合の含有量は、(a)ニトログアニジン15～55重量%、(b)塩基性硝酸銅45～70重量%及び(c)カルボキシメチルセルロースナトリウム塩0.1～15重量%が好ましい。

【0046】

(a)、(b)、(c)成分を含有するものである場合の好ましい他の実施形態としては、(a)ニトログアニジン、(b)塩基性硝酸銅及び(c-1)カルボキシメチルセルロースナトリウム塩と(c-2)前記(c-1)以外の上記の(c)成分を含有するものが挙げられる。この場合の含有量は、(a)ニトログアニジン15～50重量%、(b)塩基性硝酸銅30～65重量%及び(c-1)カルボキシメチルセルロースナトリウム塩0.1～15重量%と(c-2)1

～40重量%が好ましい。

【0047】

(a)、(b)、(c)成分を含有するものである場合の好ましい他の実施形態としては、(a)ニトログアニジン、(b)塩基性硝酸銅及び(c)グアガムを含有するものが挙げられる。この場合の含有量は、(a)ニトログアニジンが好ましくは20～60重量%、より好ましくは30～50重量%、(b)塩基性硝酸銅が好ましくは35～75重量%、より好ましくは40～65重量%及び(c)グアガムが好ましくは0.1～10重量%、より好ましくは1～8重量%である。

【0048】

(a)、(b)、(c)成分を含有するものである場合の好ましい他の実施形態としては、(a)ニトログアニジン、(b)塩基性硝酸銅及び(c-1)グアガムと(c-2)前記(c-1)以外の上記の(c)成分を含有するものが挙げられる。この場合の含有量は、(a)ニトログアニジンが好ましくは20～60重量%、より好ましくは30～50重量%、(b)塩基性硝酸銅が好ましくは30～70重量%、より好ましくは40～60重量%、及び(c-1)グアガムが好ましくは0.1～10重量%、より好ましくは2～8重量%と(c-2)が好ましくは0.1～10、より好ましくは0.3～7重量%である。

【0049】

このように(a)ニトログアニジン及び(b)塩基性硝酸銅を含む組成又は(a)ニトログアニジン、(b)塩基性硝酸銅及び(c)グアガムを含む組成にした場合、下記の(I)～(III)の点で優れた効果を有する。

【0050】

(I)ニトログアニジンの熱分解温度(約220℃)と塩基性硝酸銅の熱分解温度(約200℃)が近似しているため、ニトログアニジンと塩基性硝酸銅の反応(燃焼)がより完全燃焼に近くなり、有毒ガス(CO、NO、NO₂、NH₃等)の発生が少なくなる。また、塩基性硝酸銅を用いたことでガス発生剤の燃焼温度が低下するので、燃焼時において、いわゆるサーマルNO_x(thermal NO_x)の発生量が減少する。

【0051】

(II) 燃焼時には塩基性硝酸銅に起因して溶融状態の銅のミスト発生するが、銅の融点(1083℃)は高いので、1000℃程度にまで冷却すれば容易に固形ミストとして除去できるので、他のミスト(例えば、 K_2O の融点は400℃であるので、400℃未満までの冷却が必要となる)に比べて除去が容易であり、インフレータの外部にミストが出にくい。

【0052】

(III) グアガムを使用した場合、CMC-Naを使用した場合に比べて耐熱性が高い。CMC-Naを使用した場合、塩基性硝酸銅から生じたOHイオンとCMC-NaのNaが反応してNaOHが生成し、このNaOHがニトログアニジンを分解して耐熱性を低下させることがあるが、グアガムの場合にはこのような問題は生じない。

【0053】

(a)、(b)、(c)成分を含有するものである場合の好ましい他の実施形態としては、(a)ジシアンジアミド、(b)塩基性硝酸銅及び(c)カルボキシメチルセルロースナトリウム塩を含有するものが挙げられる。この場合の含有量は、(a)ジシアンジアミド15～25重量%、(b)塩基性硝酸銅60～80重量%及び(c)カルボキシメチルセルロースナトリウム塩0.1～20重量%が好ましい。

【0054】

(a)、(b)、(c)成分を含有するものである場合の好ましい他の実施形態としては、(a)ジシアンジアミド、(b)塩基性硝酸銅及び(c-1)カルボキシメチルセルロースナトリウム塩と(c-2)前記(c-1)以外の上記の(c)成分を含有するものが挙げられる。この場合の含有量は、(a)ジシアンジアミド15～25重量%、(b)塩基性硝酸銅55～75重量%及び(c-1)カルボキシメチルセルロースナトリウム塩0～10重量%又は0.1～10重量%と(c-2)1～20重量%が好ましい。

【0055】

(a)、(b)、(c)成分を含有するものである場合の好ましい他の実施形

態としては、(a) 硝酸グアニジン、(b) 塩基性硝酸銅及び(c) カルボキシメチルセルロースナトリウム塩を含有するものが挙げられる。この場合の含有量は、(a) 硝酸グアニジン 15～60 重量%、(b) 塩基性硝酸銅 40～70 重量%及び(c) カルボキシメチルセルロースナトリウム塩 0.1～15 重量%が好ましい。

【0056】

(a)、(b)、(c) 成分を含有するものである場合の好ましい他の実施形態としては、(a) 硝酸グアニジン、(b) 塩基性硝酸銅及び(c-1) カルボキシメチルセルロースナトリウム塩と(c-2) 前記(c-1) 以外の上記の(c) 成分を含有するものが挙げられる。この場合の含有量は、(a) 硝酸グアニジン 15～55 重量%、(b) 塩基性硝酸銅 25～60 重量%及び(c-1) カルボキシメチルセルロースナトリウム塩 0.1～15 重量%と(c-2) 1～40 重量%が好ましい。

【0057】

本発明のガス発生剤組成物において、(b) 成分を塩基性硝酸銅と硝酸カリウムとの混合物にした場合、上記した(I)～(III)の効果に加えて、更に燃焼速度が向上するという効果が得られる。

【0058】

本発明のガス発生剤組成物は、(a)、(b) 及び(d) 燃焼調節剤(燃焼改良剤)を必須成分とする組成物又は(a)、(b)、(c) 及び(d) 燃焼調節剤(燃焼改良剤)を必須成分とする組成物にすることができる。(d) 成分を必須成分として含有する場合の(a) 成分のグアニジン誘導体は、上記した第2の群のグアニジン誘導体である。

【0059】

(d) 成分の燃焼改良剤は、例えば、ガス発生剤組成物全体としての燃焼速度、燃焼の持続性、着火性等の燃焼性を向上させるように作用する成分である。燃焼改良剤としては、窒化ケイ素、シリカ、アルカリ金属又はアルカリ土類金属の亜硝酸塩、硝酸塩、塩素酸塩又は過塩素酸塩(KNO_3 、 NaNO_3 、 KClO_4 等)、酸化水酸化鉄(III) [$\text{FeO}(\text{OH})$]、酸化銅、酸化鉄、酸化亜鉛、酸

化コバルト及び酸化マンガンから選ばれる1種以上が挙げられる。これらの中で酸化水酸化鉄(III)〔FeO(OH)〕を使用した場合、炭素数が多いバインダを配合したときにバインダの燃焼促進効果が優れており、ガス発生剤組成物全体の燃焼促進に寄与できる。

【0060】

(d)成分の含有量は、(a)及び(b)成分又は(a)、(b)及び(c)成分の合計量100重量部に対して1～10重量部が好ましく、1～5重量部がより好ましい。

【0061】

(a)、(b)、(c)、(d)成分を含有するものである場合の好ましい実施形態としては、(a)ニトログアニジン、(b)塩基性硝酸銅、(c)グアガムと(d)燃焼改良剤を含有するものが挙げられ、(d)燃焼改良剤としてはシリカが好ましい。この場合の含有量は、(a)ニトログアニジン20～60重量%、(b)塩基性硝酸銅35～75重量%、(c)グアガム0.1～10重量%、(d)燃焼改良剤0.1～15重量%が好ましい。

【0062】

また本発明のガス発生剤組成物は、(a)及び(b)成分を含有しており、下記要件①～③から選ばれる1つの要件、好ましくは2つの要件、より好ましくは3つの要件を有しているものにすることができる。この場合における(a)成分のグアニジン誘導体は、上記した第2の群のグアニジン誘導体である。

【0063】

①ガス発生剤組成物を密閉した状態で90℃で1000時間又は110℃で400時間保持した場合のガス発生剤の重量減少率が2.0%以下、好ましくは1.0%以下、より好ましくは0.5%以下である。

【0064】

この要件①は、ガス発生剤組成物を内容積118.8mlのステンレス製容器に入れ、密閉した状態で90℃で1000時間又は110℃で400時間保持した場合のガス発生剤の重量減少率である。

【0065】

②ガス発生剤の燃焼により発生するガスに含まれる微量ガスの濃度が、2800 Lタンクでの測定値としてで、COが400 ppm以下、NOが40 ppm以下、NO₂が8 ppm以下及びNH₃が100 ppm以下であること。

【0066】

この要件②は、ガス発生剤の燃焼により発生するガスに含まれる微量ガスの濃度が、2800 Lタンクでの測定値としてで、COが400 ppm以下、NOが40 ppm以下、NO₂が8 ppm以下及びNH₃が100 ppm以下であることである。或いはNIOSHによって示されたIDLHの値である、COが1200 ppm以下、NOが100 ppm以下、NO₂が20 ppm以下、NH₃が300 ppm以下という値の30%前後、好ましくは30%以下、より好ましくは20%以下、更に好ましくは10% (CO=1200 ppm、NO=10 ppm、NO₂=2 ppm、NH₃=30 ppm) 以下であることである。

【0067】

なお、これらの各ガス濃度は、例えば、標準的なシングルタイプの運転席用パイロインフレータを用いて、20℃で出力130～230 kPaの条件で、2800 Lタンク試験を行った場合の値である。このガス発生剤組成物は、測定条件とは関係なく、他のタイプのガス発生器にも使用できる。

【0068】

③ガス発生剤燃焼時におけるガス発生器内の最大内圧が7840～22500 kPa、好ましくは8820～17640 kPaであることである。

【0069】

更に本発明のガス発生剤組成物は、(a)、(b)及び(c)成分を含有しており、下記要件①～③から選ばれる1つの要件、好ましくは2つの要件、より好ましくは3つの要件を有しているものにすることができる。要件①～③の詳細は、上記と同様である。この場合における(a)成分のグアニジン誘導体は、上記した第2の群のグアニジン誘導体である。

【0070】

①ガス発生剤組成物を密閉した状態で90℃で1000時間又は110℃で400時間保持した場合のガス発生剤の重量減少率が2.0%以下であること。

【 0 0 7 1 】

②ガス発生剤の燃焼により発生するガスに含まれる微量ガスの濃度が、2800 Lタンクでの測定値としてで、COが400 p p m以下、NOが40 p p m以下、NO₂が8 p p m以下及びNH₃が100 p p m以下であること。

【 0 0 7 2 】

③ガス発生剤燃焼時におけるガス発生器内の最大内圧が7840～22500 k P aであること。

【 0 0 7 3 】

本発明のガス発生剤組成物を(a)、(b)及び(d)成分を必須成分とする組成物又は(a)、(b)、(c)及び(d)成分を必須成分とする組成物にした場合でも、(d)成分は上記した要件①～③の発現を阻害する成分ではないので、(d)成分を含まない組成物と同様に要件①～③を具備するものである。

【 0 0 7 4 】

本発明のガス発生剤組成物は所望の形状に成型することができ、単孔円柱状、多孔円柱状又はペレット状の成型体にすることができる。これらの成型体は、ガス発生剤組成物に水又は有機溶媒を添加混合し、押出成型する方法(単孔円柱状、多孔円柱状の成型体)又は打錠機等を用いて圧縮成型する方法(ペレット状の成型体)により製造することができる。

【 0 0 7 5 】

本発明のガス発生剤組成物又はそれから得られる成型体は、例えば、各種乗り物の運転席のエアバック用インフレーター、助手席のエアバック用インフレーター、サイドエアバック用インフレーター、インフレーターブルカーテン用インフレーター、ニーボルスター用インフレーター、インフレーターブルシートベルト用インフレーター、チューブラーシステム用インフレーター、プリテンショナー用ガス発生器に適用できる。

【 0 0 7 6 】

また本発明のガス発生剤組成物又はそれから得られる成型体を使用するガス発生器は、ガスの供給が、ガス発生剤からのみのパイロタイプと、アルゴン等の圧縮ガスとガス発生剤の両方であるハイブリッドタイプのいずれでもよい。

【 0 0 7 7 】

更に本発明のガス発生剤組成物又はそれから得られる成型体は、雷管やスクイブのエネルギーをガス発生剤に伝えるためのエンハンサ剤（又はブースター）等と呼ばれる着火剤として用いることもできる。

【 0 0 7 8 】

【実施例】

以下、実施例により本発明を更に詳しく説明するが、本発明はこれらにより限定されるものではない。なお表中、NQはニトログアニジン、BHTNH₃はピテトラゾールアンモニウム塩、BHTKはピテトラゾールカリウム塩、DCDAはジシアンジアミド、5-ATは5-アミノテトラゾール、Zn(5-AT)は5-アミノテトラゾールの亜鉛塩、BCNは塩基性硝酸銅[Cu₂(NO₃)(OH)₃]、CMCNaはカルボキシメチルセルロースナトリウムを示す。なお、以下における測定方法の詳細は下記のとおりである。

(1) 耐熱性試験（重量減少率）

ガス発生剤組成物（ガス発生剤40gを含む）をアルミニウム製容器に入れ、総重量を測定した。（総重量－アルミニウム製容器重量）を試験前のサンプル重量とした。サンプルの入ったアルミニウム製容器を、SUS製厚肉容器（内容積118.8ml）に入れ、ふたをした。この時、ゴムパッキンとクランプを使用して容器が密閉状態になるようにした。これを90℃及び110℃の恒温槽に入れた。1000時間及び400時間経過後に容器を恒温槽から取り出し、容器が室温にもどってから容器を開け、中からアルミニウム製容器を取り出した。アルミニウム製容器ごとの総重量を測定し、（総重量－アルミニウム製容器重量）を試験後のサンプル重量とした。そして、試験前後の重量変化を比較して重量減少率を求めることにより耐熱性を評価した。重量減少率は、〔（試験前のガス発生剤重量－試験後のガス発生剤重量）／試験前のガス発生剤重量〕×100から求めた。

(2) ガス濃度の測定

上記の耐熱性試験終了後の密閉容器を約2リットルの空気が入ったポリ塩化ビニル製の袋にいれた後に袋を密閉した。袋内でクランプを外し、密閉容器を開け

て、容器中にあったガスを袋中に放出させた。袋中のガスを拡散させ、均一にした後に、検知管を袋に突き刺し、すみやかにガス濃度の測定を行った。

(3) 内圧の測定

上記の耐熱性試験後のガス発生剤組成物の入った容器内の内圧を測定した。

【 0 0 7 9 】

実施例 1 ～ 9、比較例 1 ～ 2

表 1 に示す組成を有するガス発生剤組成物を製造した。これらの組成物の理論計算に基づく燃焼温度、発生ガス効率（単位「 $\text{mol} / 100 \text{ g}$ 」は組成物 100 g 当たりの発生ガスのモル数を表す）、CO 及び NO 発生量を表 1 に示す。

【 0 0 8 0 】

【表 1】

	ガス発生剤組成物	組成比 (wt%)	燃焼温度 (K)	発生ガス効率 (mol/100g)	CO発生量 (mol/100g)	NO発生量 (mol/100g)
実施例1	BHTNH ₃ /BCN	28.75/71.25	1835	2.43	1.3×10^{-3}	7.7×10^{-5}
実施例2	BHTK/BCN	44.52/55.48	1889	1.54	1.38×10^{-3}	1.4×10^{-4}
実施例3	BHTNH ₃ /BCN/CMCNa	24.9/72.1/3.0	1785	2.36	1.3×10^{-3}	7.7×10^{-5}
実施例4	BHTNH ₃ /BCN/CMCNa	22.33/72.67/5	1764	2.32	1.27×10^{-3}	6.13×10^{-5}
実施例5	BHTNH ₃ /BCN/CMCNa	19.77/73.23/7	1743	2.28	1.2×10^{-3}	4.84×10^{-5}
実施例6	BHTNH ₃ /BCN/CMCNa/Fe ₂ O ₃	25.38/69.72/2.94/1.96	1732	2.38	1.7×10^{-3}	1.6×10^{-5}
実施例7	BHTNH ₃ /BCN/酢酸セルロース	22.79/74.21/3	1770	2.28	1.2×10^{-3}	6.4×10^{-5}
実施例8	Zn(5-AT) ₂ /BCN	40/60	1878	2.04	—	—
実施例9	Zn(5-AT) ₂ /BCN/CMCNa	35/62/3	1819	2.03	—	—
比較例1	BHTK/KNO ₃	51.44/48.56	2393	1.26	5.1×10^{-4}	4.08×10^{-3}
比較例2	BHTNH ₃ /KNO ₃ /CMCNa	30.97/66.03/3.0	2099	2.15	3.0×10^{-3}	1.2×10^{-3}

【0 0 8 1】

実施例 1～9 のいずれの燃焼温度も比較例 1～2 と比べて十分低く、1900 K 以下であり、更に NO 発生量の低減に効果のあることを示している。また、CO 及び NO 発生量については、CO 発生量 $2 \times 10^{-3} \text{mol} / 100 \text{g}$ 以下及び NO 発生量 $2 \times 10^{-4} \text{mol} / 100 \text{g}$ 以下が同時に達成されなければ実用上許容されないが、これらの実施例はこの条件を満足していることが分かる。

-----【0082】

実施例 10～15

表 2 に示す組成を有するガス発生剤組成物を製造した。これらの組成物の J I S K 4 8 1 0 - 1 9 7 9 の火薬類性能試験法に基づく摩擦感度と落槌感度を試験した。結果を表 2 に示す。

【0083】

【表 2】

	ガス発生剤組成物	組成比 (wt%)	摩擦感度 (kgf)	落槌感度 (cm)
実施例 10	BHTNH ₃ /BCN	28.75/71.25	>36.0	>100
実施例 11	BHTK/BCN	44.52/55.48	>36.0	70～80
実施例 12	BHTNH ₃ /BCN/CMCNa	25.89/71.11/3	>36.0	>80
実施例 13	NQ/BCN/CMCNa	32/60/8	>36.0	>50
実施例 14	NQ/BCN/グアガム	44.2/52.8/3	>36.0	60～70
実施例 15	NQ/BCN/グアガム/KNO ₃	45.0/47.0/3/5	>36.0	>100

【0084】

実施例 16～20

表 3 に示す組成を有するガス発生剤組成物を製造した。これらの組成物について、理学（株）製の T A S 型示差熱分析装置による融解温度、発熱開始温度、T G 重量減少開始温度を測定した。測定時の昇温速度は $20^\circ\text{C} / \text{min}$ 、測定雰囲気は窒素ガス、測定時のサンプル量は 1～2 mg であった。結果を表 3 に示す。

【0085】

また、実施例 18 の組成物について、次の方法により耐熱性試験を行った。耐熱性試験は、組成物をアルミニウム製容器に入れたものを 110°C の恒温槽内で

400時間放置して行い、試験前後における組成物の重量変化から重量減少率を求め、耐熱性を評価した。その結果、重量減少率は-0.31%とわずかであり、外観上も変化は見られなかった。

【0086】

【表3】

	ガス発生剤組成物	組成比(wt%)	融解温度(°C)	発熱分解 開始温度 (°C)	TG重量減少 開始温度 (°C)
実施例16	BHTNH ₃ /BCN	28.75/71.25	208	230	216
実施例17	BHTK/BCN	44.52/55.48	198	362	201
実施例18	NQ/BCN/CMCNa	32/60/8	—	216.6	209.5
実施例19	NQ/BCN/CMCNa	43.9/53.1/3	—	221.5	204.8
実施例20	Zn(5-AT) ₂ /BCN	40/60	—	221.3	221.3

【0087】

実施例21～32

表4に示す組成を有するガス発生剤組成物を製造した。これらの組成物をストランドに成型して、4900、6860、8820kPaの圧力で、窒素雰囲気下で燃焼速度を測定した。6860kPaの燃焼速度と、4900～8820kPaの間の圧力指数を表4に示す。

【0088】

【表 4】

	ガス発生剤組成物	組成比 (wt%)	燃焼速度 (mm/sec)	圧力指数
実施例21	BHTNH ₃ /BCN	28.75/71.25	14.48	0.16
実施例22	BHTK/BCN	44.52/55.48	27.92	0.20
実施例23	BHTNH ₃ /BCN/CMCNa	25.89/71.11/3	14.99	0.15
実施例24	NQ/BCN/CMCNa	28/64/8	7.9	0.33
実施例25	NQ/BCN/CMCNa	30/62/8	8.9	0.29
実施例26	NQ/BCN/CMCNa	32/60/8	9.7	0.44
実施例27	NQ/BCN/ゲアガム	44.2/52.8/3	10.8	0.58
実施例28	NQ/BCN/ゲアガム/KNO ₃	44.3/52.2/3/0.5	11.0	0.53
実施例29	NQ/BCN/ゲアガム/KNO ₃	44.4/51.6/3/1	12.0	0.64
実施例30	NQ/BCN/ゲアガム/KNO ₃	44.6/50.4/3/2	11.8	0.71
実施例31	NQ/BCN/ゲアガム/KNO ₃	44.7/49.3/3/3	15.7	0.48
実施例32	NQ/BCN/ゲアガム/KNO ₄	45.0/47.0/3/5	17.8	0.41

【 0 0 8 9 】

以上のように実施例 1 0 ～ 3 2 に示されたそれぞれの数値は、これらの実施例の組成物がインフレータ用ガス発生剤組成物としての実用上の条件を満足していることを示す。

【 0 0 9 0 】

実施例 3 3 ～ 5 5

表 5 に示す組成を有するガス発生剤組成物を製造し、これらの組成物を 2 g のストランドに成型した。このストランドを内容積 1 リットルの密閉ポンプに取り付け、ポンプ内を窒素で置換した後、更に窒素で 6 8 6 0 k P a まで加圧して、ストランドをニクロム線の通電により着火させ、完全に燃焼させた。通電から約 2 0 秒後に燃焼ガスをガスサンプリングバッグに採取し、直ちに、検知管で NO₂、NO、CO、CO₂ の濃度を分析した。

【 0 0 9 1 】

【表 5】

	組 成	組成比 (wt%)	NO ₂ (ppm)	NO (ppm)	CO (ppm)	CO ₂ (ppm)
実施例33	NQ/BCN/CMCNa	49.3/49.7/1	0	8	360	2200
実施例34	NQ/BCN/CMCNa	47.1/50.9/2	0	12	320	2500
実施例35	NQ/BCN/CMCNa	41.9/55.1/3	0	65	60	3000
実施例36	NQ/BCN/CMCNa	42.9/54.1/3	0	55	110	2800
実施例37	NQ/BCN/CMCNa	43.9/53.1/3	0	17	250	2500
実施例38	NQ/BCN/CMCNa	44.9/52.1/3	0	12	340	3000
実施例39	NQ/BCN/CMCNa/Al(OH) ₃	42.5/49.5/3/5	0	1	300	2600
実施例40	NQ/BCN/CMCNa/Al(OH) ₃	40/47/3/10	0	0	240	2300
実施例41	NQ/BCN/CMCNa/Al(OH) ₃	37.5/44.5/3/15	0	1	380	2100
実施例42	NQ/BCN/CMCNa/Al(OH) ₃	35/42/3/20	0	3	160	2000
実施例43	NQ/BCN/CMCNa/Co(OH) ₂	42.5/49.5/3/5	0	3	240	2600
実施例44	NQ/BCN/CMCNa/Co(OH) ₂	40/47/3/10	0	0	180	2200
実施例45	NQ/BCN/CMCNa/Co(OH) ₂	37.5/44.5/3/15	0	1	200	2200
実施例46	NQ/BCN/CMCNa/Co(OH) ₂	35/42/3/20	0	1	180	2000
実施例47	NQ/BCN/CMCNa/酸性白土	42.5/49.5/3/5	0	0	290	2100
実施例48	NQ/BCN/CMCNa/マイカ	42.5/49.5/3/5	0	0	290	2100
実施例49	NQ/BCN/CMCNa/CaCO ₃	42.5/49.5/3/5	0	5	270	2200
実施例50	NQ/BCN/CMCNa/Al ₂ O ₃	42.5/49.5/3/5	0	2	310	2900
実施例51	NQ/BCN/CMCNa/SiO ₂	42.5/49.5/3/5	0	1	310	2100
実施例52	NQ/BCN/γ-Fe ₂ O ₃	44.2/52.8/3	0	8	410	2500
実施例53	NQ/BCN/γ-Fe ₂ O ₃ /KNO ₃	44.4/51.6/3/1	0	5	320	2000
実施例54	NQ/BCN/γ-Fe ₂ O ₃ /KNO ₃	44.7/49.3/3/3	0	1	350	1900
実施例55	NQ/BCN/γ-Fe ₂ O ₃ /KNO ₃	45.0/47.0/3/5	0	3	320	2000

【 0 0 9 2 】

実施例 5 6 ～ 7 5

表 6 に示す組成を有するガス発生剤組成物を製造し、実施例 2 5 ～ 4 3 と同様にして NO₂、NO、CO、CO₂ の濃度を分析した。

【 0 0 9 3 】

【表 6】

	組 成	組成比 (wt%)	NO ₂ (ppm)	NO (ppm)	CO (ppm)	CO ₂ (ppm)
実施例56	BHTNH ₃ /BCN/CMCNa	24.89/72.11/3	0	32	220	2200
実施例57	BHTNH ₃ /BCN/CMCNa	25.89/71.11/3	0	12	330	2000
実施例58	BHTNH ₃ /BCN/CMCNa	26.89/70.11/3	0	10	400	1950
実施例59	BHTNH ₃ /BCN/CMCNa/Fe ₂ O ₃	23.61/68.39/3/5	0	22	240	2050
実施例60	BHTNH ₃ /BCN/CMCNa/Fe ₂ O ₃	23.78/53.22/3/20	0	5	180	1100
実施例61	BHTNH ₃ /BCN/CMCNa/CuO	24.00/53.00/3/20	0	19	280	1500
実施例62	BHTNH ₃ /BCN/CMCNa/Co ₃ O ₄	24.78/67.22/3/5	0	10	200	1900
実施例63	BHTNH ₃ /BCN/CMCNa/Co ₃ O ₄	24.75/62.25/3/10	0	6	220	1600
実施例64	BHTNH ₃ /BCN/CMCNa/Co ₃ O ₄	23.51/53.49/3/20	0	2	210	1800
実施例65	BHTNH ₃ /BCN/CMCNa/MnO ₂	26.87/60.13/3/10	0	8	360	1800
実施例66	BHTNH ₃ /BCN/CMCNa/Co(OH) ₂	20.24/56.76/3/20	0	7	110	1800
実施例67	BHTNH ₃ /BCN/CMCNa/Co(OH) ₂	23.24/53.76/3/20	0	2	190	1700
実施例68	BHTNH ₃ /BCN/CMCNa/Al(OH) ₃	24.24/52.76/3/20	0	11	180	1900
実施例69	BHTNH ₃ /BCN/CMCNa/Al(OH) ₃	25.12/61.88/3/10	0	4	190	1600
実施例70	BHTNH ₃ /BCN/CMCNa/CaCO ₃	22.24/54.76/3/20	0	20	190	1700
実施例71	BHTNH ₃ /BCN/HPC/Co(OH) ₂	23.13/55.87/1/20	0	5	130	1600
実施例72	BHTNH ₃ /BCN/HPC/Al(OH) ₃	23.13/55.87/1/20	0	22	60	1700
実施例73	BHTNH ₃ /BCN/CMCNa/CoCO ₃	22.24/54.76/3/20	0	1	200	2000
実施例74	BHTNH ₃ /BCN/CMCNa/塩基性炭酸亜鉛	22.24/54.76/3/20	0	3	200	1800
実施例75	BHTNH ₃ /BCN/CMCNa/塩基性炭酸銅	24.80/52.20/3/20	0	12	220	2000

【0094】

実施例76～94

表7に示す組成を有するガス発生剤組成物を製造した。これらの組成物の理論計算に基づく燃焼温度及び発生ガス効率（単位「mol/100g」は組成物1

0 0 g 当たりの発生ガスのモル数を表す) を表 7 に示す。

【 0 0 9 5 】

【表 7】

	組 成	組成比 (wt%)	燃焼温度 (K)	発生ガス効率 (mol/100g)
実施例76	NQ/BCN/グアガム	44.2/52.8/3	2168	2.76
実施例77	NQ/BCN/グアガム	45.2/51.8/3	2156	2.80
実施例78	NQ/BCN/グアガム	46.2/50.8/3	2145	2.84
実施例79	NQ/BCN/グアガム	41.9/54.1/4	2131	2.72
実施例80	NQ/BCN/グアガム	42.8/53.2/4	2121	2.76
実施例81	NQ/BCN/グアガム	43.8/52.2/4	2110	2.80
実施例82	NQ/BCN/グアガム	39.5/55.5/5	2096	2.69
実施例83	NQ/BCN/グアガム	40.5/54.5/5	2084	2.73
実施例84	NQ/BCN/グアガム	41.5/53.5/5	2073	2.77
実施例85	NQ/BCN/グアガム	37.1/56.9/6	2059	2.65
実施例86	NQ/BCN/グアガム	38.1/55.9/6	2048	2.69
実施例87	NQ/BCN/グアガム	39.1/54.9/6	2036	2.73
実施例88	NQ/BCN/グアガム/KNO ₃	44.3/52.2/3/0.5	2167	2.76
実施例89	NQ/BCN/グアガム/KNO ₃	44.4/51.6/3/1	2165	2.76
実施例90	NQ/BCN/グアガム/KNO ₃	44.5/51.0/3/1.5	2164	2.76
実施例91	NQ/BCN/グアガム/KNO ₃	44.6/50.4/3/2	2163	2.76
実施例92	NQ/BCN/グアガム/KNO ₃	44.7/49.3/3/3	2162	2.75
実施例93	NQ/BCN/グアガム/KNO ₃	44.9/48.1/3/4	2160	2.75
実施例94	NQ/BCN/グアガム/KNO ₃	45.0/47.0/3/5	2159	2.75

【 0 0 9 6 】

実施例 9 5

NQ/BCN/グアガム = 4 4 . 2 / 5 2 . 8 / 3 (重量%) のガス発生組成物を製造し、下記の方法で耐熱性を試験した。その結果、1 1 0℃、2 1 4 時間の条件における重量減少率は 0 . 2 7 %、1 1 0℃、4 0 8 時間の条件における重量減少率は 0 . 4 5 % であった。

【 0 0 9 7 】

実施例 9 6 ~ 1 0 3

表 8 に示す組成を有するガス発生剤組成物を製造し、上記の実施例 1 ~ 9 5 と同様の方法で表 8 に示した各項目の測定を行った。

【 0 0 9 8 】

【表 8】

	組 成 と 組 成 比 (wt%)	燃焼速度 (mm/sec)	圧力指数	燃焼温度 (K)	発生ガス 効率	発熱量 (cal/g)	CO発生量 (mol/100g)	NO発生量 (mol/100g)
96	NQ/BCN/グアガム/SiO ₂ =43.7/52.3/3/1	12.30	0.35	2156	2.73	698	0.0495	2.05E-4
97	NQ/BCN/グアガム/SiO ₂ =43.2/51.8/3/2	12.88	0.31	2145	2.70	693	0.0492	1.81E-4
98	NQ/BCN/グアガム/SiO ₂ =42.7/51.3/3/3	13.11	0.32	2136	2.66	687	0.0417	1.92E-4
99	NQ/BCN/グアガム/SiO ₂ =42.2/50.8/3/4	13.83	0.29	2122	2.65	681	0.0486	1.40E-4
100	NQ/BCN/グアガム/SiO ₂ =41.7/50.3/3/5	13.61	0.31	2110	2.62	676	0.0483	1.23E-4
101	NQ/BCN/グアガム/SiO ₂ =40.7/49.3/3/7	13.68	0.22	2087	2.56	664	0.0477	7.23E-5
102	NQ/BCN/グアガム/SiO ₂ =39.8/48.2/3/9	14.45	0.23	2062	2.51	653	0.0495	6.78E-4
103	NQ/BCN/グアガム/SiO ₂ =38.8/47.2/3/11	13.71	0.22	2038	2.45	641	0.0489	5.12E-5

実 施 例

【0099】

【発明の効果】

本発明のガス発生剤組成物及びその成型体は、低毒性で危険性が小さいので取り扱いが容易であり、燃焼速度が大きく、燃焼温度が低く、更に燃焼時に一酸化炭素や窒素酸化物の生成量が少ない。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 低毒性で、燃焼速度が大きく、燃焼温度が低い、エアバック用ガス発生器に使用するガス発生剤組成物の提供。

【解決手段】 (a) テトラゾール誘導体、グアニジン誘導体又はそれらの混合物、(b) 塩基性金属硝酸塩及び(c) バインダ及び／又はスラグ形成剤を含有するガス発生剤組成物。

【選択図】 なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000002901]

1. 変更年月日	1990年 8月28日
[変更理由]	新規登録
住 所	大阪府堺市鉄砲町1番地
氏 名	ダイセル化学工業株式会社

THIS PAGE BLANK (USPTO)